

pH. The largest contribution to the dissoln. process is made by singly deprotonated acid anions. A relation was found between the concentration of dissolved Fe and the solution pH.

L11 ANSWER 83 OF 160 HCAPLUS COPYRIGHT 2007 ACS on STN
 ACCESSION NUMBER: 1981:216383 HCAPLUS Full-text
 DOCUMENT NUMBER: 94:216383
 TITLE: Chemical decontamination of nuclear reactor parts
 INVENTOR(S): Bertholdt, Horst Otto
 PATENT ASSIGNEE(S): Kraftwerk Union A.-G., Fed. Rep. Ger.
 SOURCE: Fr. Demande, 14 pp.
 CODEN: FRXXBL
 DOCUMENT TYPE: Patent
 LANGUAGE: French
 FAMILY ACC. NUM. COUNT: 2
 PATENT INFORMATION:

PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
FR 2440601	A2	19800530	FR 1979-26533	19791025 <--
FR 2440601	B2	19830121		
DE 2847780	A1	19800514	DE 1978-2847780	19781103 <--
DE 2847780	C2	19840830		

PRIORITY APPLN. INFO.: DE 1978-2847780 A 19781103 <--
 AB After a pretreatment with an alkali permanganate solution (A) at 85-125° for 1 h, rinsing with deionized H2O, treatment with a citrate-oxalate solution (B) at 85-125° for 5-20 h at pH 3.5, and again rinsing with deionized H2O, the reactor parts are treated with a solution (C) of citric acid/H2O2 containing solid particles, e.g. cellulose filaments or rubber balls, forming a suspension, for 2-8 h. Solution A consists of KMnO4 5-30 and NaOH 10-50 g/L. Solution B consists of citric acid 25-50, oxalic acid 20-40, EDTA 2-4, Fe(III) formate 5 g/L, and NH4OH for adjusting the pH. Solution C consists of citric acid 1, H2O2 0.5, perfluorocarboxylic acid 0.1-0.5, and cellulose fiber 0.1-5 g/L.

L11 ANSWER 84 OF 160 HCAPLUS COPYRIGHT 2007 ACS on STN
 ACCESSION NUMBER: 1981:191708 HCAPLUS Full-text
 DOCUMENT NUMBER: 94:191708
 TITLE: Carboxylic acid salt purification
 INVENTOR(S): Akopyan, S. A.; Darbinyan, G. M.; Mirzakhanyan, M. A.; Pirumov, S. S.; Chilingaryan, Yu. S.; Chobanyan, M. S.
 PATENT ASSIGNEE(S): Erevan State University, USSR
 SOURCE: U.S.S.R. From: Otkrytiya, Izobret., Prom. Obratzys, Tovarnye Znaki 1980, (48), 93.
 CODEN: URXXAF
 DOCUMENT TYPE: Patent
 LANGUAGE: Russian
 FAMILY ACC. NUM. COUNT: 1
 PATENT INFORMATION:

PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
SU 791735	A1	19801230	SU 1977-2514074	19770727 <--
			SU 1977-2514074	A 19770727 <--

PRIORITY APPLN. INFO.:
 AB Alkali and alkaline earth metal salts of formic, acetic, oxalic, citric, and tartaric acid were purified by treatment of a 3-30% solution of the salt with a S-containing compound (H2S or Na, K, or ammonium sulfide) at pH 8-13. To the reaction mass was added a H2O-soluble mixture, consisting of Na, K, or

A2

**DEMANDE
DE CERTIFICAT D'ADDITION**

②①

N° 79 26533

Se référant : au brevet d'invention n. 77.09221 du 28 mars 1977.

⑤④ Procédé pour la décontamination chimique des parties constitutives des réacteurs nucléaires.

⑤① Classification internationale. (Int. Cl 3) G 21 F 9/30.

②② Date de dépôt 25 octobre 1979.

⑤③ ⑤② ⑤① Priorité revendiquée :

④① Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. - «Listes» n. 22 du 30-5-1980.

⑦① Déposit : Société dite : KRAFTWERK UNION AKTIENGESELLSCHAFT, résidant
en République Fédérale d'Allemagne.

⑦② Invention de : Horst-Otto Bertholdt.

⑦③ Titulaire : *Idem* ⑦①

⑦④ Mandataire : Bureau D.A. Casalonga, 8, avenue Percier, 75008 Paris.

Certificat(s) d'addition antérieur(s) :

La présente invention concerne un procédé pour la décontamination chimique des parties constitutives, des composants, des systèmes partiels et des systèmes, en particulier des réacteurs nucléaires refroidis par l'eau, dans lequel, selon le brevet principal français n° 77 09221, on procède à un rinçage intermédiaire avec de l'eau désionisée après avoir effectué un prétraitement oxydant d'environ une heure, avec une solution alcaline de permanganate, à 85°-125°C, ensuite à une attaque, pendant 5 à 20 heures, avec une solution inhibée de décontamination citrate-oxalate réglée à un pH d'environ 3,5 également à 85°-125°C, puis à un nouveau rinçage avec de l'eau désionisée.

Dans le circuit primaire d'une installation à énergie nucléaire, il se forme au bout de peu de temps de fonctionnement, une couche d'oxyde épaisse adhérente par suite de la corrosion des matériaux de structure. Cette couche d'oxyde inactive primitive est contaminée ainsi par radio-activité pendant le fonctionnement même dans les composants qui ne se trouvent pas dans le champ direct des radiations de la zone du noyau. Cette contamination est à attribuer à l'introduction de produits de corrosion activés dans la couche d'oxyde des matériaux de structure. Etant donné que ce phénomène se poursuit constamment, il conduit à un enrichissement dans la couche d'oxyde, particulièrement en nucléides à longue vie. Il est devenu alors absolument nécessaire de rechercher les moyens pour pouvoir supprimer cette contamination superficielle par des agents de décontamination appropriés. Cette recherche est de plus en plus urgente avec les durées de fonctionnement croissantes, car la surveillance des installations et surtout les travaux de réparation exposent le personnel des ateliers à des doses de radiation de plus en plus élevées.

Jusqu'ici on a cherché à désactiver les surfaces contaminées avec des solutions aqueuses d'acides minéraux et d'acides organiques. Mais les résultats obtenus dans ce cas sont tout à fait insuffisants, car, en particulier, on a remarqué que simultanément le matériau de structure lui-même était endommagé. Le procédé PACA (permanganate alcalin-citrate d'am-

monium) en deux opérations donnait purement et simplement des résultats de décontamination relativement bons, mais conduisait également à des attaques sélectives par corrosion et selon le matériau de structure à des attaques importantes et inacceptables de la matière de base. En outre, la solution de décontamination dans le procédé PACA est inhibée par des substances contenant du soufre. Ces composés soufrés sont cependant interdits dans les systèmes primaires des réacteurs nucléaires refroidis par l'eau, car le soufre peut conduire dans le service ultérieur à des phénomènes sélectifs de corrosion avec des alliages de nickel.

La solution de ce problème a conduit à la demande du brevet principal mentionné au départ. Dans l'intervalle, l'essai et la mise en oeuvre pratique de ce procédé ont été poursuivis. En outre, un perfectionnement et un développement ultérieur de celui-ci ont été découverts qui, selon la présente invention, consistent à procéder à un traitement supplémentaire à 20°-80°C, pendant 2 à 8 heures, avec une solution d'acide citrique/peroxyde d'hydrogène contenant des particules de matières solides pouvant être mises en suspension.

Pour une meilleure compréhension de la présente invention, on va maintenant décrire en détail l'ensemble du procédé, par conséquent, y compris celui détaillé dans la partie traitée du brevet principal.

Pour le prétraitement oxydant, la solution alcaline de permanganate contient pour 1.000 ml d'eau: 10 à 50 g d'une solution d'hydroxyde de sodium et 5 à 30 g de permanganate de potassium. Lors de cette pré-oxydation, il est important que la durée de traitement soit inférieure ou au plus égale à 2 heures, sinon, un précipité de bioxyde de manganèse difficilement soluble risque de se former.

La solution de décontamination contient pour 1.000 ml d'eau: 25 à 50 g d'acide citrique, 20 à 40 g d'acide oxalique, 2 à 4 g d'acide éthylènediamine-tétra-acétique et 5 g de formiate de fer-III. Les trois premiers constituants mentionnés représentent une combinaison de complexants et d'acides organiques, avec lesquels l'indice de décontamination est aug-

menté. Pour l'indice de décontamination, surtout la teneur en acide oxalique est importante. La quantité mentionnée de 40 g d'acide oxalique pour 1.000 ml d'eau représente déjà la limite supérieure. Avec des concentrations en acide oxalique plus élevées, l'oxalate risque de se former sur les surfaces des pièces usinées. En outre, en augmentant cette quantité d'acide oxalique, la valeur nominale de l'indice de décontamination ne peut plus du tout être augmenté.

Dans la composition de cette solution de décontamination, il faut en outre que la quantité d'acide citrique dans la solution soit surtout plus élevée que celle de l'acide oxalique, car l'acide citrique et l'acide éthylènediamine-tétracétique servent à éliminer de la surface des pièces ouvrées les oxalates peu solubles. Le rapport, acide citrique/acide oxalique/acide éthylènediamine-tétracétique, doit être par conséquent de 12,5 : 10 : 1. Si l'on n'ajoute pas d'acide éthylènediamine-tétracétique, il faut augmenter la quantité d'acide citrique environ du facteur 2. En plus de la concentration en acide oxalique, le pH influence d'une manière décisive l'indice de décontamination. Pour le traitement de décontamination, il faut surtout que le pH soit maintenu constant à $3,5 \pm 0,5$. Avec un réglage de pH supérieur à 4, l'effet de décontamination est fortement diminué, avec un pH inférieur à 3, la matière de base risque d'une façon accrue de subir un endommagement sélectif. Pour régler le pH à la valeur mentionnée, on utilise alors d'une façon connue l'ammoniaque. Afin d'inhiber la solution de décontamination, on prévoit d'utiliser des sels de métaux di- et trivalents d'acides organiques. La quantité indiquée de 5 g pour le formiate de fer-III représente une limite inférieure en dessous de laquelle on ne doit pas descendre. Si de faibles quantités d'inhibiteur sont ajoutées, il se produit une attaque du matériau de base et des endommagements sélectifs des matériaux de structure.

Il est important de maintenir les températures de traitement mentionnées pour avoir de bons résultats de décontamination. En dessous de 85°C, les oxydes de fer, de chrome, de nickel (spinelles) ne sont encore qu'incomplètement dissous

et ne le sont même que très lentement par la solution alcaline de permanganate. Egalement en dessous de 85°C, la solution de décontamination ne dissout les oxydes de fer, de chrome et de nickel encore que très lentement et incomplètement.

- 5 La température de 100°C est obtenue par la température d'ébullition de l'eau. En élevant la pression, cette température peut être augmentée et ainsi l'indice de décontamination est augmenté. Cependant, une température de 125°C ne doit pas être dépassée, sinon les constituants organiques de la solution
- 10 de décontamination se décomposent.

- La durée de traitement doit être maintenue au maximum pendant 20 heures, car lors de traitement plus longs avec la solution de décontamination, les zones limites du noyau des matériaux de structure peuvent être attaquées. La durée
- 15 de traitement dépend à chaque fois des matériaux de structure présents et du type de contamination. En général, le traitement de décontamination dure de 6 à 12 heures pour éliminer les contaminations présentes.

- La solution renfermant des particules en suspension,
- 20 (désignée par la suite par "solution suspension") contient pour 1.000 ml d'eau au minimum 1,0 g d'acide citrique; au minimum 0,5 g de peroxyde d'hydrogène; 0,1 à 0,5 g d'acide perfluorocarboxylique et 0,1 à 5 g de fibres cellulosiques. Dans ce stade du traitement supplémentaire de décontamination,
- 25 il est essentiel que la solution renfermant des fibres en suspension soit fortement mobile. Ceci est nécessaire afin que les fibres recouvrent la surface des pièces ouvrées. Cette forte mobilité de la solution peut être réalisée de façon connue au moyen de pompes ou par barbotage d'air. La matière
- 30 fibreuse inerte a pour objet d'éliminer les couches d'oxyde résiduelles faiblement adhérentes, restées encore sur les surfaces après le traitement précédent en deux stades, par un léger effet mécanique de nettoyage. Comme matière inerte, on peut utiliser des fibres organiques et/ou des fibres minérales
- 35 ainsi qu'un morceau de tissu constitué par ces fibres. Dans les systèmes tubulaires étroits et pour les échangeurs de chaleur, on utilise à la place des matières fibreuses organi-

ques des billes de caoutchouc cellulaire. Ces billes souples, doivent avoir un diamètre supérieur de 0,1 à 0,3 mm à celui du diamètre nominal des tubulures à décontaminer. Il faut maintenir la concentration mentionnée de 0,1 g à 5 g de matière
5 fibreuse, car avec une concentration trop faible, l'effet de nettoyage est trop faible et avec une concentration trop élevée, la mobilité ou l'aptitude au pompage de la solution ne sont plus du tout assurées.

Le peroxyde d'hydrogène est ajouté à la solution-
10 suspension pour éliminer au cours de ce traitement de décontamination même les oxalates de fer-II difficilement solubles, formés éventuellement au cours du traitement précédent en deux stades, en transformant ces oxalates en oxalates de fer-III facilement solubles. Ce risque de formation d'oxalates de
15 fer-II est surtout couru pour des aciers à 13% et 17% de chrome et séparément également pour des aciers au chrome-nickel non stabilisés. Mais, étant donné que le peroxyde d'hydrogène oxyde simultanément l'oxalate en CO_2 , on ajoute à la solution-suspension encore des acides organiques carboxyliques, dicarboxy-
20 liques, oxycarboxyliques ou hydroxycarboxyliques pour complexer l'ion fer libéré. Si on n'ajoute pas cet acide, il se produit une nouvelle cémentation du fer. En ajoutant un agent mouillant, la tension superficielle de la solution-suspension est fortement abaissée. De ce fait, les fibres peuvent recouvrir
25 très facilement les surfaces. La concentration utilisée pour l'agent mouillant se calcule à chaque fois d'après la concentration donnée par le préparateur. On peut utiliser tous ceux des agents mouillants organiques qui sont exempts de composés soufrés.

30 Particulièrement pour les trois stades du procédé, c'est-à-dire prétraitement oxydant, traitement de décontamination et traitement supplémentaire de décontamination, il faut que ces solutions ne contiennent pas de composés soufrés. Dans le système primaire des réacteurs nucléaires, les produits
35 soufrés sont interdits, car avec les alliages de nickel, ils forment des composés nickel/soufre aux températures élevées qui conduisent à des phases cassantes dans le matériau de struc-

ture. De plus, dans les générateurs de vapeur du système primaire, des acides polythioniques peuvent se former, à différents postes de service, entraînant une corrosion inter cristalline sur l'Inconel 600 déjà aux températures ordinaires.

- 5 Le procédé de décontamination décrit est déjà utilisé avec de très bons résultats dans la pratique de la décontamination à grande échelle des installations à énergie nucléaire (qu'on désignera par la suite par "centrales nucléaires"). Les essais suivis du procédé pendant cette décontamination
- 10 montrent au cours d'examens métallographiques ultérieurs, que grâce à ce traitement de décontamination selon la présente invention, aucun dommage sélectif ne se produit sur ces matériaux. La perte de matière était dans tous les cas inférieure à 0,1 μ m.

- 15 La présente invention est illustrée par les exemples descriptifs et non limitatifs ci-après qui donnent une série de résultats de la décontamination réalisée à grande échelle, et les matériaux essayés.

- 20 mination décrit, toute la série des aciers chrome-nickel fortement alliés, des alliages de nickel et des aciers au chrome fortement alliés, est décontaminée sans endommagement de la matière de base avec des indices de décontamination élevés.

Tableau 1: Décontamination des pompes principales pour produit réfrigérant dans la centrale de Biblis (KWB-A et KWB-B)

5	Installation	Durée de fonctionnement	Composant matériau	Traitement décontaminant	Résultat de la décontamination		
					Dose avant	Dose après	Indice de décontamination
10	KWB-A	1 cycle	rotor YD10 1,4313	11 h Déc.	7000	75	93
			rotor YD30 1,4313	8,5h Déc.	7000-10000	50-70	100-140
			plateau de serrage				
15			YD30 1,4550	14 h Déc.	6000	60	100
			plateau de serrage				
			YD20 1,4550	7 h Déc.	2000-3000	30-80	25-100
20			tuyère d'admission				
			YD10 1,4552	13 h Déc.	9000-7000	50-70	100
			tuyère d'admission				
25			YD30 1,4552	15 h Déc.	6000	60-100	60-100
	KWB-B		rotor YD10 1,4313	3 h Déc.	700	25	28
			rotor YD20 1,4313	2 h Déc.	700	15-18	45
			rotor YD40 1,4313	2 h Déc.	700	25	28
30			plateau de serrage				
			YD10 1,4550	3 h Déc.	400	2-4	100-200
			plateau de serrage				
35			YD30 1,4550	3 h Déc.	400	2-4	100-200

Tableau 2: Décontamination des groupes de résistances électriques des pressuriseurs des centrales de Biblis (KWB-A) et de Borssele (KCB)

5	Instal- lation	Durée de fonction- nement	Composant matériau	Traitement dé- contaminant	Résultat de la décon- tamination		
					Dose avant	Dose après	Indice de décontami- nation
10	KCB	28 mois	groupe II 1,4435	10,5 h Déc.	2000- 3000	80-300	7-38
			groupe III 1,4435	20,5 h Déc.	2500- 3000	45-300	8-67
			groupe IV 1,4435	10 h Déc.	3500- 6000	50-200	17-120
15	KWB-A	2 cycles	groupe I 1,4435	11,5 h Déc.	3000- 5000	5-7	430-1000
			groupe III 1,4435	6 h Déc.	500- 2000	15-20	10-130
20							

Tableau 3: Décontamination des pompes axiales dans la centrale de Brunsbüttel (KKB) et du couvercle de trou d'homme du générateur de vapeur de la centrale de Gundremmingen (KRB-I)

Instal- lation	Durée de fonction- nement	Composant matériau	Traitement dé- contaminant	Résultat de la décon- tamination		
				Dose avant	Dose après	Indice de décontami- nation
KKB	192 jours	rotor P2 x6CoNiMo 16,6	9 h Déc.	6000	50	120
		rotor P3 "	10 h Déc.	1000	15	66
		rotor P5 "	5 h Déc.	5000- 15000	150- 1500	10-100
		rotor P6 "	3,5h Déc.	20000- 45000	200- 3000	15-100
		écrou de rotor P2 1,4021	9 h Déc.	300	3	100
		chapeau de palier P2 1,4550	9 h Déc.	700	3	230
KRB-I	10 ans	palier hydrosta- tique P3 1,4122	6 h Déc.	1000	10	100
		couvercle de trou d'homme du générateur 1,4301	18 h Déc.	850	30- 150	6-28
		de vapeur				

Au cours des décontaminations à grande échelle mentionnées précédemment dans les centrales nucléaires, les parties du système primaire doivent être décontaminées pour éliminer la dose dangereuse de radiations lors des travaux de réparation.

Pour ces décontaminations, tous les composants ainsi que les zones partielles des systèmes doivent être décontaminées. Les parties facilement démontables sont traitées par immersion

dans des baignoires dans des cuves extérieures. Les parties non démontables du système primaire sont enfermées par des dispositifs formant barrière et aspergées avec la solution au moyen d'un circuit de décontamination extérieur. Dans la réalisation 5 du procédé de décontamination en trois stades, il s'avère que le troisième stade de traitement peut augmenter l'indice de décontamination encore d'un facteur de 5 à 10 selon les matériaux de structure présents et du type de contamination présente.

Etant donné que les solutions de décontamination 10 utilisées deviennent elles-mêmes radio-actives, celles-ci doivent être ajoutées au déchet radio-actif. Il est donc important d'obtenir une diminution particulière du volume. Dans le cas présent, les deux solutions, à savoir, la solution d'oxydation et la solution de décontamination sont mélangées entre elles, 15 ce qui fait que l'acide oxalique est oxydé en CO_2 et le KMnO_4 est réduit en Mn. Avec un rapport de mélange de 1 : 1, une solution prétraitée de ce genre peut être concentrée par évaporation à environ 80% sans qu'il se produise une précipitation des sels. Pour le traitement ultérieur de ce concentré jusqu'à 20 sa position finale, d'autres procédés chimiques et physiques connus en soi peuvent alors être utilisés.

Ce procédé de la présente invention permet ainsi non seulement une décontamination fondamentale des parties constitutives des réacteurs nucléaires contaminés par la radio- 25 activité, et à vrai dire pratiquement sans qu'il y ait une influence nocive chaque fois sur la matière de base, mais il permet aussi une concentration relativement simple des solutions utilisées.

REVENDICATIONS

1. Procédé pour la décontamination chimique des parties constitutives, des composants et des systèmes, en particulier des réacteurs nucléaires refroidis par l'eau, dans lequel selon
 5 la revendication 1 du brevet français principal n° 77 09221, on effectue un rinçage intermédiaire avec de l'eau désionisée après un prétraitement oxydant d'environ une heure avec une solution alcaline de permanganate à 85°-125°C, ensuite une attaque pendant 5 heures à 20 heures avec une solution inhibée de décontamination citrate-oxalate, également à 85°-125°C, réglée à un
 10 pH d'environ 3,5, puis un nouveau rinçage avec de l'eau désionisée, ce procédé étant caractérisé par le fait qu'on effectue ensuite un traitement supplémentaire à 20°-80°C, pendant 2 à 8 heures, avec une solution d'acide citrique/peroxyde d'hydrogène qui contient des particules de matière solide pouvant
 15 être mises en suspension.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait qu'on utilise une solution alcaline de permanganate de potassium ayant la composition suivante:
 20 10 à 50 g de solution d'hydroxyde de sodium,
 5 à 30 g de permanganate de potassium,
 1000 ml d'eau.
3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que la solution de permanganate est alcalinisée
 25 avec des hydroxydes de métaux alcalins.
4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que la solution de décontamination contient pour 1000 ml d'eau, les substances suivantes:
 25 à 50 g d'acide citrique,
 30 20 à 40 g d'acide oxalique,
 2 à 4 g d'acide éthylènediamine-tétra-acétique
 au minimum 5 g de formiate de fer-III
 ainsi que de l'ammoniaque pour régler le pH à 3,5.
5. Procédé selon la revendication 1, caractérisé
 35 par le fait que toutes les solutions utilisées sont exemptes de soufre ou de composés contenant du soufre.
6. Procédé selon la revendication 1, caractérisé

par le fait que l'inhibition de la solution de décontamination est effectuée avec des sels de métaux di- et trivalents d'acides organiques.

7. Procédé selon la revendication 4, caractérisé par le fait que le rapport acide oxalique/acide citrique/acide éthylènediamine-tétraacétique dans la solution de décontamination est de 10 : 12,5 : 1.

8. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que le pH est maintenu constant à $3,5 \pm 0,5$ pendant la décontamination.

9. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que la solution-suspension contient les matières suivantes:

15 au minimum 1,0 g d'acide citrique,
 au minimum 0,5 g de peroxyde d'hydrogène,
 0,1 à 0,5 g d'acide perfluorocarboxylique,
 0,1 à 5 g de fibres cellulosiques,
 1000 ml H₂O.

10 10. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait qu'on utilise comme matière inerte dans la solution-suspension des fibres de matières organiques et/ou de matières minérales ayant les dimensions suivantes:

Longueur: 0,5 - 15 mm
 Diamètre: 0,05 à 1 mm

25 poids spécifique: au minimum 1 g/cm³.

11. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait qu'on utilise dans la solution-suspension des morceaux de tissu de 0,2 à 4 cm².

12. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait qu'on utilise dans la solution-suspension des matières organiques cellulaires comme par exemple des billes de caoutchouc cellulaire ayant un diamètre de 5 à 35 mm.

13. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait qu'on utilise comme acide dans la solution-suspension des acides organiques carboxyliques, dicarboxyliques et hydroxycarboxyliques.

14. Procédé selon la revendication 1, caractérisé

par le fait qu'on utilise dans la solution-suspension comme agents tensio-actifs des produits organiques habituels du commerce.
